

CH 676 994 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 676 994 A5

⑤① Int. Cl.⁵: C 11 D 1/72
C 11 D 3/30
D 06 L 1/12
B 08 B 3/12

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 1634/88

㉔ Anmeldungsdatum: 02.05.1988

㉓ Priorität(en): 06.05.1987 DE 3715065

㉔ Patent erteilt: 28.03.1991

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 28.03.1991

㉗ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉗ Erfinder:
Chavannes, Jean-Pierre, St-Louis (FR)

⑤④ Biologisch abbaubare Wasch- und Reinigungsmittel und deren Verwendung.

⑤⑦ Reinigungsmittel mit breitem Wirkungsspektrum werden aus 0,5 bis 6 Teilen eines Sequestriermittels, 2 bis 35 Teilen eines Fettalkoholpolyglykoläthers, 5 bis 35 Teilen eines Alkanolamins und 0,5 bis 5 Teilen eines weiteren nicht-ionischen Tensids erhalten. Die wässrigen Konzentrate dieser Gemische sind bevorzugt 15 bis 30 %-ig. Verwendet werden die Mittel gegebenenfalls nach Verdünnen mit Wasser zum Reinigen beschmutzter Gebrauchsgegenstände, Geräte, Gebäude, Strassenbeläge und ähnliche sowie in der Industrie- und Spitalwäsche und schliesslich in der Ultraschallreinigung.

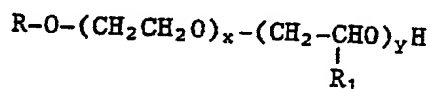
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft biologisch abbaubare Wasch- und Reinigungsmittel, geeignet für Gegenstände, Geräte und Einrichtungen, vor allem auch für die Industrie- und Spitalwäsche sowie für

5 Bekannt sind Wasch- und Reinigungsmittel, die aus Gemischen von ionogenen und nicht-ionogenen organischen Waschröstoffen bestehen. Derartige allgemein anwendbare Gemische auf Basis von Milylenoxyde. Diese besitzen zwar eine ausgezeichnete Reinigungswirkung ohne erhöhte Schäumwirkung, haben jedoch den Nachteil, dass sie biologisch schwer abbaubar sind. In der DE-OS 3 101 041 sind biologisch abbaubare Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, die aus einem Alkylphenylpolyglykoläther, einem Alkanolamin und einem Sequestriermittel bestehen. Es ist jedoch bekannt, dass Alkylphenylpolyglykoläther nicht völlig abbaubar sind, vor allem wenn sie Propylenglykolreste enthalten. Aus der GB-PS 1 600 018 sind ebenfalls Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, die Fettalkoholpolyglykoläther, aber immer auch Seife enthalten. Es hat sich herausgestellt, dass ein Mittel mit Seife neben nichtionogenen Komponenten eine schlechte Waschwirkung hat.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind biologisch abbaubare Wasch- und Reinigungsmittel, bestehend aus einer wässrigen Lösung von

- 20 (A) 2 bis 35 Gewichtsprozent eines C_8 - C_{22} -Fettalkoholpolyäthylenglykoläthers mit 5 bis 25 Glykolresten, besonders in Form einer Mischung solcher Äther,
 (B) 5 bis 35 Gewichtsprozent eines Alkanolamins und
 (C) 0,5 bis 6 Gewichtsprozent eines Sequestriermittels und
 (D) 0,5 bis 5 Gewichtsprozent eines abbaubaren, schaumarmen, nicht ionischen Tensids der Formel



- 30 worin
 R einen Alkylrest mit 8-22 Kohlenstoffatomen,
 R₁ Methyl oder Äthyl,
 x eine Zahl zwischen 1 und 12 und
 35 y eine Zahl zwischen 1 und 5 bedeutet, wobei
 x/y im Verhältnis 3:1 bis 1:3 zueinander stehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiter Wasch- und Reinigungsmittel der vorgenannten Art, welche weiter

- 40 (E) bis zu 5 Gewichtsprozent eines Sulfo-bernsteinsäure- C_6 - C_{12} -alkylesters,
 (F) bis zu 20 Gewichtsprozent einer Dodecylbenzolsulfonsäure, Paraffinsulfonsäure oder Lauryl-äthersulfat,
 (G) bis zu 10 Gewichtsprozent eines C_{16} - C_{18} Carbonsäure-(zumindest teilweise ungesättigt)- C_2 bis
 45 C_4 alkylesters, sulfatiert,
 (H) bis zu 10 Gewichtsprozent eines höheren (C_8 - C_{14})-Alkohols oder eines Gemisches solcher Alkohole,
 (I) bis zu 2 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen Silikonöls;
 (J) bis zu 5 Gewichtsprozent eines hydrotropen Mittels; sowie gegebenenfalls geringe Mengen
 50 (K) eines niederen (C_1 - C_4) Alkohols oder eines Gemisches solcher Alkohole,
 (L) eines (C_2 - C_6) Glykols,
 (M) Seife, besonders Schmierseife,
 (N) eines wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels,
 (O) bis zu 25 Gewichtsprozent eines zusätzlichen Dispergators enthalten.

55 Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der wässrigen Lösung, d.h. incl. Wasser. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Aktivstoffen (A) bis (N) zwischen 15% und 30%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiter die gewerbliche Verwendung der vorgenannten Mittel ausserhalb des Bereiches der Textilindustrie, zur Wäsche stark verschmutzter Textilien in der Industrie- oder Spitalwäsche, in Reinigungsverfahren mit Ultraschall oder allgemein zur Reinigung stark verschmutzter Gebrauchsgegenstände oder Einrichtungen.

60 Als Fettalkoholpolyäthylenglykoläther (A) kommen vor allem die handelsüblichen Polyglykoläther von Fettalkoholen mit vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 5 bis 12, bevorzugt um 6 bis 10 Glykoleinheiten in Frage; bevorzugt sind Mischungen dieser vorgenannten Verbindungen.

Als Alkanolamine (B) sind besonders die Mono-, Di- und Triäthanolamine, vor allem Di- und Triäthanolamin, oder deren Mischungen geeignet. Als Sequestriermittel (C) kommen vor allem Nitrilcarbonsäuren wie die Nitrilotriessigsäure sowie Polycarbonsäuren wie Zitronensäure und Polyacrylsäure bzw. deren Salze, besonders die Na-Salze in Betracht. Weiter sind auch Glukonate und Heptonate, vor allem deren Natriumsalze geeignet. Ihre Menge richtet sich nach der Härte bzw. dem Schwermetallionengehalt des Wassers.

Die Komponente D ist bevorzugt ein Laurylpolyglykoläther mit durchschnittlich 5 Äthylenoxy- und 4 Propylenoxyresten.

Die weiteren Komponenten (E) bis (N) können im allgemeinen bis zu 20% des Gewichtes der Gesamt Mischung (einschliesslich Wasser) betragen. Als Sulfobernsteinsäurealkylester (E) kommt vor allem der im Handel befindliche Isooctyl-(=2-Äthyl-hexyl)-ester in Betracht. Als Eventualkomponente F kommt vor allem Dodecylbenzolsulfonsäure oder Lauryläthersulfat in Betracht. Die Eventualkomponente G ist bevorzugt ein sulfatierter Ölsäureester der angegebenen Art. Die gegebenenfalls weiter anwesenden Komponenten H und I sind bevorzugt das Tetramethylnonanol (Gemisch aus dem Handel) (H) und handelsübliche Silikonpräparate, die wasserlöslich sind (I). Komponenten H und I sind vor allem und dann bevorzugt anwesend, wenn im Wasch- oder Reinigungsvorgang eine Schaumbildung unterdrückt werden soll.

Falls die Wasch- und Reinigungsmittel der erfindungsgemässen Art in Kombination mit niederen (C₁-C₄)Alkoholen (K), (C₁-C₆)-Glykolen (L) oder Seifen (M), vor allem Schmierseife verwendet werden, kann der Zusatz dieser Additive allein höchstens 20% betragen. Für spezielle Zwecke kann die Anwesenheit einer wasserunlöslichen Komponente (N) erwünscht sein. Diese ist bevorzugt white spirit oder ein chlorierter Kohlenwasserstoff. Wenn die Anwesenheit eines zusätzlichen Detergens (O) erwünscht ist (vor allem für die Ultraschallreinigung), sind besonders dinaphthylmethandisulfosaure Salze (z.B. das Na-Salz) in Mengen bis zu 25% von Vorteil. Die Zusammensetzung der erfindungsgemässen Mittel (ohne Wasser) und deren bevorzugte Bereiche gehen aus folgender Gegenüberstellung hervor:

(A)	15-70%	bevorzugt	15-30%
(B)	15-60%	bevorzugt	20-35%
(C)	0,5-30%	bevorzugt	3-25%
(D)	0,1-10%	bevorzugt	2-5%
(E)	0-25%	bevorzugt	3-10%
(F)	0-35%	bevorzugt	bis 10%
(G)	0-35%	bevorzugt	bis 10%
(H)	0-15%	bevorzugt	bis 10%
(I)	0-5%	bevorzugt	bis 2%
(J)	0-10%	bevorzugt	2-6%

Für die weiteren Komponenten (K) bis (O) wird auf die obigen Angaben verwiesen.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Mittel erfolgt so, dass man die Komponenten in entmineralisiertes Wasser einrührt, bis Homogenität erreicht ist. Der pH-Wert dieser erfindungsgemässen Zubereitungen liegt zwischen 11 und 12,5, bevorzugt 11,5 und 12,5, und wird durch Zugabe von Alkali auf diese Werte eingestellt.

Die erfindungsgemässen Mittel besitzen eine hervorragende Wasch- und Reinigungswirkung im weitesten Sinne. Sie können z.B. verwendet werden zur Reinigung und Entfettung von Metallen, Glas, Keramik, (synthetischen) Kunststoffen in den verschiedensten Industriebereichen, beispielsweise auf dem Nahrungsmittelsektor einschliesslich Futtermittel, in der Pharmazie, im Automobilwesen, der Photographie und der Kerntechnik, überall dort, wo Maschinen oder deren Teile, Kessel, Tanks, Autoklaven, Geräte, Instrumente, Filterpressen oder Filter selbst gereinigt werden müssen. Diese Aufzählung ist nur beispielhaft.

Im weiteren Sinne können Verschmutzungen der verschiedensten Art entfernt werden, sei es durch Öle, Fette, Graphit, Blut, Albumin, Stärke oder deren Abbauprodukte, Staub, Russ, Farbstoffe usw. Weiter können sie zur Oberflächenreinigung von Tisch- und Bodenbelägen, von Wänden und Wandbelägen (z.B. in Krankenhäusern), Rauchkammern, Schlachthöfen und weiteren verwendet werden. Die Strassen- und Tunnel-Reinigung ist ein weiteres Anwendungsgebiet. Bei der Behandlung von Stahl- und Eisenteilen bewirken die erfindungsgemässen Mittel einen Rostschutz.

Beim Einsatz als Waschmittel in der Vor-, Haupt- oder Nachwäsche sind die erfindungsgemässen Mittel ganz besonders geeignet bei gefärbten und ungefärbten Textilien aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, Leinen, Mischtextilien (z.B. mit synthetischen Fasern), in der Haushalts- wie in der Industriewäsche, vor allem in der Krankenhauswäsche für Arbeitskleidung wie Bettwäsche. Waschmaschinen wie Waschzentrifugen oder sogenannte Wasch-Tunnels sind gleichermassen geeignet. Schliesslich

sind die Mittel der vorliegenden Erfindung in der Ultraschall-Wäsche geeignet, hier z.B. bei Kugellagern, Getrieben, Kristallen, Quarz, medizinischen Geräten, elektronischen Teilen (Chips) und weiteren im Ultraschallreinigungsverfahren zu reinigenden Gegenständen. Im letzteren Fall ist die oben erwähnte Anwesenheit zusätzlicher Detergentien oft von Vorteil.

- 5 Für die Reinigung verschmutzter Gegenstände beträgt die Konzentration der Reinigungsflotte ca. 1–10% der 15–30%igen konzentrierten Zubereitung (=0,15–3% total), vornehmlich der Komponenten (A) bis (D), je nach Art der zu entfernenden Verunreinigung. Bei der Verwendung von Sprays oder für die Reinigung durch Abwischen sind die entsprechenden Werte etwa 5–30% der 15 bis 30%igen Konzentrate (=0,75–9% total). Bei der Sand- oder Dampfstrahlreinigung kann das erfindungsgemässe Konzentrat als
10 solches oder bis zu einer 5 bis 10%igen Verdünnung verwendet werden. In der Wäsche sind 1–5% der erfindungsgemässen konzentrierten (15 bis 30%igen) Zubereitung meistens genügend. In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichts- oder Volumenteile. Prozente sind Gewichtsprozente und die Temperaturangaben erfolgen in °C.

15 Beispiel 1

In einem Gefäss werden

60 Teile Wasser, entmineralisiert,

4 Teile Cumolsulfonat (als 40%ige Lösung) und

- 20 1 Teil Dodecylbenzolsulfonsäure bei Raumtemperatur vorgelegt und gerührt, bis eine klare Lösung vorliegt. Unter Rühren werden sodann (in der beschriebenen Reihenfolge) zugegeben (jeweils bis zur vollständigen Mischung)

12 Teile Triäthanolamin,

10 Teile Nitrotriessigsäure als Natriumsalz (40%ige Lösung),

- 25 12 Teile Polyglykoläther, erhalten durch Anlagerung von 7 Mol Äthylenoxyd an ein Gemisch von C_{12–15}-Alkoholen (Sandoxylat A 25–7 der Fa. Sandoz AG, Basel)

1 Teil Laurylalkoholpolyglykoläther mit 5 Äthylenoxyd- und 4 Propylenoxydeinheiten (Sandoxylat LFW der Fa. Sandoz AG, Basel)

- 30 Nach ca. 10 Minuten bis 1 Stunde Rühren (je nach Ansatzgrösse) ist eine gebrauchsfähige Mischung erreicht, die als solche in den nachfolgenden Beispielen verwendet werden kann.

Beispiel 2

- 35 Mit getrocknetem Blut, Hirnsubstanz und Albumin behaftete Laborgeräte, die längere Zeit gestanden haben, werden in eine Lösung, die je nach Verschmutzung 3 bis 5% Reinigungsmittel des Beispiels 1 enthält, 2 bis 3 Stunden bei 80° oder 12 Stunden bei Raumtemperatur eingelegt. Sie sind nach dem Spülen mit Wasser wieder einsatzfähig.

Beispiel 3

- 40 Glaswaren, Metallteile sowie Kunststoffgeräte, die mit Fetten oder Ölen verschmutzt sind, können durch Einlegen in eine Lösung des Beispiels 1, die je nach Verschmutzungsgrad 1 bis 5% Reinigungsmittel enthält, wieder verwendet werden.

45 Beispiel 4 bis 8

Nach den Angaben des Beispiels 1 werden auch die Mischungen der Tabelle hergestellt:

50

Tabelle					
Name	4	5	6	7	8
Sandoxylat A 25-7	9.0	10.0	11.0	12.0	14.0
Sandoxylat LFW	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0
55 Dodecylbenzolsulfonsäure	1.0	0.5	1.0	–	1.5
Zitronensäure	–	–	–	0.3	–
NTA-Lösung (40%)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Cumolsulfonat (40%)	2.0	3.0	3.0	3.0	5.0
60 Triethanolamin	12.0	12.0	–	–	–
Diäthanolamin	–	–	12.0	12.0	10.0
Wasser entionisiert	63.0	62.0	61.0	61.2	58.5
65 Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Beispiel 9

Spitalwäsche (Leinen, weiss) wird im kontinuierlichen Waschgang (Tunnel mit 18 Sektionen) wie folgt behandelt:

Vorwäsche in Sektionen 1–5 bei 20–50°.

1. Sektion: Zugabe von 6 l einer verdünnten Lösung gemäss Beispiel 6 (12 Teile auf 1000 Teile Wasser) und 20 g eines schmutzlösenden kommerziellen Vorwaschpulvers.

5. Sektion: Zugabe von weiteren 3 l der Lösung gemäss Beispiel 6 (12 Teile auf 1000 Teile Wasser).

6.–10. Sektion: Wäsche bei 80–95°.

11.–15. Sektion: Spülgänge bei 80–60°.

16. Sektion: Hypochlorit-Bleiche bei 20–30° (die Bleiche enthält 0,85 g NaClO auf 1000 Teile weiches Wasser).

17. Sektion: Peroxyd-Behandlung bei 20° (0,1 Teile H₂O₂ 25% auf 1000 Teile weiches Wasser).

Nach Neutralisieren mit Essigsäure wird die Wäsche im letzten (18) Gang mit normalem Wasser bei 15–18° klargespült.

Die erhaltene Wäsche ist reinweiss und entspricht den Spitalwäsche-Anforderungen.

Beispiel 10

Stark verschmutzte Polyester/Baumwolle-Werkskleidung (Overalls) werden im kontinuierlichen Waschgang nach den Angaben des Beispiels 9 gewaschen, wobei folgende Änderungen vorgenommen wurden: Die 6 l und 3 l Zugaben in den Sektionen 1 bzw. 5, enthalten 30 bzw. 50 Teile (auf 1000 Teile) der Mischung gemäss Beispiel 4. Die Menge an Schmutz lösendem Waschpulver beträgt 40–80 Teile. Der Waschprozess wird bei 80–85° durchgeführt, wobei weitere 4 l der gleichen Mischung von Sektion 1 nochmals in Sektion 10 zugeführt werden. Die Nachspüle in Sektion 11–17 verläuft bei 80° bis 60°. Gegebenenfalls wird in Sektion 17 mit Essigsäure neutral gespült. Das Nachspülen im letzten Gang (18) wird mit normalem Wasser durchgeführt. Die Kleidung ist von Öl und Schmutzflecken sauber.

Beispiel 11

42,5 Teile der Mischung gemäss Beispiel 4 werden mit

2,5 Teilen Schmierseife,

5 Teilen Hexylenglykol und

50 Teilen Dinaphthylmethan-disulfonsaurem-Na (50%ige Lösung)

zu einer Mischung verarbeitet, die nach Verdünnung wie im nachfolgenden Beispiel angegeben, eingesetzt werden kann.

Beispiel 12

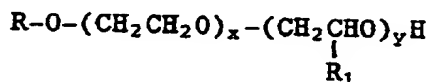
Mit der Mischung gemäss Beispiel 11 (1%ige Lösung) werden durch Ultraschallbehandlung (25 KHTZ, 90 Sek.) elektronische Mikroschaltungen (Chips) wie auch verschmutzte (Halb)edelsteine vorzüglich gereinigt.

Beispiel 13

Uhrgehäuse werden mit einer 4%igen Lösung des Mittels gemäss Beispiel 11 ebenfalls auf die gleiche Weise vollkommen von Polierpaste durch Ultraschallbehandlung nach den Angaben des Beispiels 12 gereinigt.

Patentansprüche

1. Biologisch abbaubare Wasch- und Reinigungsmittel, bestehend aus einer wässrigen Lösung von
 - (A) 2 bis 35 Gewichtsprozent eines C₈–22-Fettalkoholpolyäthylenglykoläthers mit 5 bis 25 Glykolresten,
 - (B) 5 bis 35 Gewichtsprozent eines Alkanolamins,
 - (C) 0,5 bis 6 Gewichtsprozent eines Sequestriermittels und
 - (D) 0,5 bis 5 Gewichtsprozent eines abbaubaren, schaumarmen, nicht ionischen Tensids der Formel



worin R einen Alkylrest mit 8–22 Kohlenstoffatomen,

- R₁ Methyl oder Äthyl,
 x eine Zahl zwischen 1 und 12 und y eine Zahl zwischen 1 und 5 bedeutet, wobei x/y im Verhältnis 3:1 bis 1:3 zueinander stehen.
2. Biologisch abbaubare Wasch- und Reinigungsmittel gemäss Anspruch 1, zusätzlich enthaltend
- 5 (E) bis zu 5 Gewichtsprozent eines Sulfobernsteinsäure-C₆₋₁₂-alkylesters,
 (F) bis zu 20 Gewichtsprozent von Dodecylbenzolsulfonsäure, Paraffinsulfonsäure oder Lauryl-äthersulfat,
 (G) bis zu 10 Gewichtsprozent eines sulfatierten aliphatischen C₁₆₋₁₈-Carbonsäure-C₂₋₄-alkylesters,
 10 (H) bis zu 10 Gewichtsprozent eines C₈₋₁₄-Alkohols oder eines Gemisches aus solchen Alkoholen,
 (I) bis zu 2 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen Silikonöls,
 (J) bis zu 5 Gewichtsprozent eines hydrotropen Mittels, sowie gegebenenfalls geringe Mengen
 (K) eines C₁₋₄-Alkohols oder eines Gemisches solcher Alkohole,
 (L) eines C₂₋₆-Glykols,
 15 (M) Seife, besonders Schmierseife,
 (N) eines wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels und
 (O) bis zu 25 Gewichtsprozent eines Dispergators.
3. Mittel gemäss Anspruch 2 als 15- bis 30-gewichtsprozentige wässrige Lösung der Komponenten (A) bis (N).
- 20 4. Gewerbliche Verwendung der Wasch- und Reinigungsmittel gemäss einem der Ansprüche 1-3 ausserhalb des Bereiches der Textilindustrie, nämlich in der Industrie- und Krankenhauswäsche.
5. Gewerbliche Verwendung der Wasch- und Reinigungsmittel gemäss einem der Ansprüche 1-3 ausserhalb des Bereiches der Textilindustrie, in Reinigungsverfahren mit Ultraschall.
- 25 6. Gewerbliche Verwendung der Wasch- und Reinigungsmittel gemäss einem der Ansprüche 1-3 ausserhalb des Bereiches der Textilindustrie, zum Reinigen von Gebrauchsgegenständen, Geräten oder Einrichtungen.

30

35

40

45

50

55

60

65